

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11158361 A**

(43) Date of publication of application: **15.06.99**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02
B29D 22/00
C08J 3/22
C08K 3/08
C08K 5/08
// B65D 1/09
C08G 63/189
B29K 67:00

(21) Application number: **09330169**

(22) Date of filing: **01.12.97**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **YOSHIDA YOICHI**
SATO KIMHIKO

(54) **POLYESTER HOLLOW CONTAINER AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyethylene naphthalenedicarboxylate hollow container having excellent color tone and transparency.

SOLUTION: This hollow container comprises polyethylene

naphthalenedicarboxylate containing antimony element and/or germanium element and a dye, and has excellent color tone and a haze of 23% in the body portion. Preferably the dye is contained in an amount of 0.1-100 ppm and comprises a blue dye and/or a violet dye or an anthracene-based dye.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-158361

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	
B 2 9 D 22/00		B 2 9 D 22/00	
C 0 8 J 3/22	CFD	C 0 8 J 3/22	CFD
C 0 8 K 3/08		C 0 8 K 3/08	
5/08		5/08	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平9-330169

(22) 出願日 平成9年(1997)12月1日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 吉田 陽一

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(72) 発明者 佐藤 公彦

愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会
社松山事業所内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリエステル中空容器及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 色相および透明性に優れたポリエチレンナフ
タレンジカルボキシレート中空容器を提供する。

【解決手段】 アンチモン元素及び／又はゲルマニウム
元素並びに染料を含有するポリエチレンナフタレンジカ
ルボキシレートからなり、色相に優れ、胴部ヘーズが3
%以下である中空容器。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンチモン元素及び／又はゲルマニウム元素並びに染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートからなり、色相に優れ、胴部ヘーズが 3 % 以下である中空容器。

【請求項 2】 染料が青色染料及び／又は紫色染料である請求項 1 に記載の中空容器。

【請求項 3】 染料がアントラキノン系染料である請求項 1 に記載の中空容器。

【請求項 4】 染料の含有量が 0.1 ~ 100 ppm の範囲である請求項 1 に記載のポリエステル中空容器。

【請求項 5】 アンチモン元素及び／又はゲルマニウム元素並びに染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートからなり、色相に優れ、胴部ヘーズが 3 % 以下である中空容器の製造方法であって、染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチとポリエチレンナフタレンジカルボキシレートをドライブレンド後中空容器を成形することを特徴とする中空容器の製造方法。

【請求項 6】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチの染料含有量が 10 ~ 1000 ppm である請求項 5 に記載の中空容器の製造方法。

【請求項 7】 染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチが染料とポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを反応押し出し機で熔融混合して得られたマスターバッチである請求項 5 に記載の中空容器の製造方法。の製造方法。

【請求項 8】 染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチが、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを製造する際、熔融重縮合工程においてポリエチレンナフタレンジカルボキシレートに染料を添加することによって得られたマスターバッチである請求項 5 に記載の中空容器の製造方法。

【請求項 9】 染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチの量がポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの総量に対して 0.5 ~ 10 wt % である請求項 5 に記載の中空容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリエステル中空容器及びその製造方法に関し、更に詳しくは色相および透明性に優れたポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートはポリエチレンテレフタレートに比べて耐熱性、ガスバリアー性、耐薬品性、等の基本物性が優れていることから近年ボトル（容器）やシート材等に使用されつつあり、ポリエチレンテレフタレートとのブレンド使用ま

たは単独使用による数多くの提案がなされている。

【0003】 飲料用ボトルについては商品価値の点から色相、透明性等の優れた品質が強く要求されている。

【0004】 ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは、ポリエチレンテレフタレートと同様な触媒を用いて重合反応でポリマーを得た後、射出成形にてプリフォームを成形し、さらにブロー成形を経て中空容器とすることができる。

【0005】 しかしながら、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器の原料ポリマーであるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートはポリエチレンテレフタレートポリマーと比較して熔融粘度が高く、成形品となす場合には可塑化するためにより高温の条件下での成形が必要であり、また、原料として用いる酸成分として高純度のナフタレンジカルボン酸を工業的に得ることが困難であり、その低級アルキルエステルを使用する場合、エステル交換反応工程に使用される触媒等によりポリマーが黄色化し易くなるのが実状である。

【0006】 この黄色化への対応策として、ポリマーの黄色化を抑制するためコバルト化合物等の整色剤を添加する方法もある。この場合には確かにコバルト化合物の添加によりポリマーの黄色化は抑制できるものの、ポリマーの色相が灰色化し、また黄色化を防ぐために添加量を増加していくと触媒等との相互作用により析出金属量が増加し、ポリマー自体の透明性の低下をきたし、さらに析出金属そのものがポリマー中で結晶核剤として作用し、ポリマーをボトルやシート用途等に成形した際に、ポリマーに結晶化促進による白化が生じる等の問題が発生する。

【0007】 このようにポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーはその熔融粘度や重縮合条件、成形条件によって着色も大きく、それを成形してなる中空容器は色相に関して必ずしも良好なものを得られる状況ではない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上述の問題点に注目してなされたものであり、本発明の目的は色相、透明性に優れたポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、アンチモン元素及び／又はゲルマニウム元素並びに染料を含有するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートからなり、色相に優れ、胴部ヘーズが 3 % 以下である中空容器及びその製造方法である。

【0010】 本発明におけるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは、全ジカルボン酸成分に対して 70 モル % 以上のナフタレンジカルボン酸をジカルボン酸成分とし、全グリコール成分に対して 70 モル % 以上のエチレングリコールをグリコール成分としてなるポリエス

テルである。

【0011】ジカルボン酸成分としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸が挙げられ、これらは好ましくは全ジカルボン酸成分に対して好ましくは80モル%以上である。ジカルボン酸成分としては特に2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

【0012】全酸成分に対して30モル%以下の範囲で共重合可能な成分としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；グリコール酸、p-オキシ安息香酸等のオキシ酸等があげられる。

【0013】本発明においてポリエチレンナフタレンジカルボキシレート構成するグリコール成分はその70モル%以上がエチレングリコールであるが、全グリコール成分に対して30モル%以下の範囲で、エチレングリコール以外のグリコール成分が共重合されていてもよい。共重合可能なグリコール成分として、例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAが挙げられる。

【0014】酸成分及び／又はグリコール成分が30モル%を越えて共重合される場合、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器の強度の低下をもたらす。

【0015】ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを製造する為に用いるエステル交換反応触媒としては、一般にポリエチレンテレフタレートのエステル交換反応触媒として広く用いられるマンガン化合物、カルシウム化合物、マグネシウム化合物、チタン化合物、亜鉛化合物、ナトリウム化合物、カリウム化合物、セリウム化合物、リチウム化合物等を用いることができる。これらは組み合わせて用いることができる。

【0016】ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートは好ましくは、上記エステル交換反応触媒にてエステル交換反応せしめ、リン化合物にてエステル交換触媒を失活させた後、引き続き高温、高真空化で重縮合反応せしめることにより得ることができる。

【0017】重縮合触媒としては重合活性及び色相改善の点からゲルマニウム化合物及び／又はアンチモン化合物が用いられる。

【0018】本発明に於いては、色相を改善するために染料を添加する必要がある。染料としては青色染料又は

紫色染料が好ましく、就中、アントラキノン系有機染料が特に好ましい。

【0019】アントラキノン系有機染料としては、例えば1, 4-ビス(2, 4, 6-トリメチルアニリノ)-9, 10-アントラキノン、1-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシメチル)フェニルアニリノ)-9, 10-アントラキノン、1, 4, 5, 8-テトラアミノ-9, 10-アントラキノン、3-ヒドロキシ-1-(4-メチルフェニルアニリノ)-9, 10-アントラキノン、1, 4-ジアミノ-9, 10-アントラキノンがあげられ、就中、1, 4-ビス(2, 4, 6-トリメチルアニリノ)-9, 10-アントラキノン、3-ヒドロキシ-1-(4-メチルフェニルアニリノ)-9, 10-アントラキノンが好ましい。

【0020】使用される染料の添加量としてはポリエチレンナフタレンジカルボキシレートに対して0.1~100ppmであることが好ましい。0.1ppm未満の場合、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器への着色が不十分であり色相改善効果が小さく、100ppmを越える場合はポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器中の透明性が低下するなど外観上劣るため好ましくない。

【0021】得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器のヘーズは3%以下であることが好ましい。これは、厚み300 μ mのときの値である。3%を超えると外観上好ましくない。ボトルの厚みは容量、用途により異なるが、通常は200 μ m~500 μ mとする。

【0022】ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器に含有される染料の量により、中空容器の胴部ヘーズは異なるが、色相の向上を目的として染料を添加する本発明においては、胴部ヘーズが3%以下であることが好ましい。

【0023】本発明の中空容器の予備成形体であるプリフォームは、固有粘度が0.5~0.8のポリエステルからなることが好ましい。固有粘度が0.5未満の場合は、得られる中空容器の強度の点で劣り、ブロー成形時に偏肉等の成形不良が起こるため好ましくない。固有粘度が0.8を超える場合は、熔融粘度が高くなりすぎるため成形性に劣り、成形性向上のため成形温度を上げることにより熱劣化による色相悪化が顕著になるため好ましくない。

【0024】本発明によるポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器中に染料を含有せしめる方法として、あらかじめ染料を含有したポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチを製造し、中空容器を製造するためのプリフォームを射出成形する際、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートチップとドライブレンドする製造方法をとることが好ましい。

【0025】このような方法を使用した場合、着色度合

いの異なったグレードのポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器を容易に製造することができる。すなわち、ドライブレンド比率を変更することにより中空容器の着色度合いのコントロールが可能である。

【0026】本発明の染料が含有されたマスターバッチは、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートと染料を反応押し出し機で熔融混合する方法を用いることができ、また、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを製造する際にそのエステル交換反応工程あるいは重縮合工程初期の段階で染料を添加せしめて製造することができる。

【0027】マスターバッチを反応押し出し機で製造する際には、染料は粉体で添加されるか、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーを実質的に解重合しない溶媒であり高温で揮発しやすい溶媒、例えば水、有機溶媒を用いた染料スラリー又は染料溶液で添加する方法がとられる。

【0028】マスターバッチを重縮合工程で染料を添加して製造する場合には、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーの主成分であるエチレングリコールあるいは実質的にポリマー分子鎖中に共重合されることのない揮発性溶媒、またグリコール成分に共重合成分のある場合はそのグリコールを用いた染料スラリーあるいは染料溶液の形態で添加する方法が取られる。

【0029】上記ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ中の染料の濃度は10～1000ppmであることが好ましい。

【0030】10ppm未満の濃度の場合、得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器の着色を十分とするためにはマスターバッチのブレンド比率が高くなり経済的に不利な点があり、また、マスターバッチ方法による好ましくない物性が中空容器に大きく現れるため望ましくない。このような好ましくない物性として、中空容器中のアセトアルデヒド濃度の上昇が挙げられる。すなわち、マスターバッチを反応押し出し機を用いて製造する場合、一度熔融状態とせしめるためマスターバッチ中のアセトアルデヒド濃度が高くなり結果として中空容器にしたときに、副生成物が高濃度で含有されるようになり、好ましくない。

【0031】1000ppmを超えてマスターバッチに染料が含有される場合は淡い着色を行う場合にマスターバッチのブレンド量が少量となり、得られるポリエチレンナフタレンジカルボキシレート中空容器の着色度合いにばらつきが生じ易くなるため好ましくない。

【0032】また、マスターバッチを反応押し出し機で製造する場合、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの熔融重縮合で製造する場合のいずれの場合も、プリフォームを成形する際、マスターバッチとブレンドする他方のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートの品質が同一であることが好ましい。これらの品質が同一

ではないと分子量の差によるボトルの強度等に差が生じるため好ましくない。

【0033】なお、本発明によるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチとポリエチレンナフタレンジカルボキシレートとをドライブレンドする際のブレンド比率としては、マスターバッチの含有量がポリエチレンナフタレンジカルボキシレート総量に対して0.5～10wt%となるようブレンドすることが好ましい。ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチの含有量が0.5wt%未満の場合、着色度合いが小さく色相改善効果が小さいだけでなく、射出成形の際ブレンド処理したマスターバッチがポリエチレンナフタレンジカルボキシレートチップ中で局在化することによるばらつきから着色度合いに差が生じる可能性があるため好ましくない。マスターバッチの含有量が10wt%を超える場合、経済的、品質的に好ましくない。すなわち反応押し出し機による熔融混合によってマスターバッチを製造する際に生じる副生成物のアセトアルデヒド含有量が増加する。また、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチの含有量が10wt%を超えると、ブレンドするポリエチレンナフタレンジカルボキシレートとの固有粘度等の品質の差の影響を受けやすくなり、好ましくない。

【0034】本発明におけるポリエチレンナフタレンジカルボキシレートには必要に応じて抗酸化剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の各種添加剤が含有されていてもよい。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。各種特性は下記の通り測定した。

【0036】・固有粘度：フェノール／テトラクロロエタン＝6／4（重量比）混合溶媒を用いて35℃で測定した溶液粘度から算出した。

【0037】・カラー測定：日本電色工業社製Z-Σ80を用いて測定した。なおプリフォームボトルのカラー測定に際しては成形品をクラッシャーにて粉碎後170℃で1時間結晶化処理して測定した。

【0038】・ヘーズ：ポリエステル中空容器の胴部（厚さ：300μ）を切り出し、日本電色工業社製濁度計にて測定した。

【0039】・マスターバッチの(①)の製法：2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部を常法に従ってエステル交換反応させた後、三酸化アンチモンを重縮合触媒として高温、高真空下で常法により重縮合反応を行った後ストランド型のチップを得た。得られたポリマーを引き続き240℃以下、1.0mmHg以下の高温高真空下で常法により固相重合し、固有粘度0.70のポリマーを得た。

【0040】上記ポリマーを反応押し出し機を用いて青

色染料であるESTOFIL BLUE S-RBL (Clariant社製)を100ppmの濃度で溶解混練し、固有粘度0.65、Col-b=-29.3のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ(①)を得た。

【0041】・マスターバッチの(②)の製法：青色染料であるESTOFIL BLUE S-RBL (Clariant社製)の濃度を200ppmにすること以外はマスターバッチ(①)と同様にして固有粘度0.64、Col-b=-50.1のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ(②)を得た。

【0042】・マスターバッチの(③)の製法：2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部を常法によりエステル交換する際、青色染料であるESTOFIL BLUE S-RBL (Clariant社製)を酸成分にたいして50ppmの濃度で添加し、次いで三酸化アンチモン触媒の存在下、高温、高真空で重縮合反応を行い、固有粘度0.62、Col-b=-18.2のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ(③)を得た。

【0043】[実施例1] 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100重量部とエチレングリコール51重量部を常法によりエステル交換反応し、三酸化アンチモンを重縮合触媒として常法に従い重縮合した後、240℃以下、1mmHg以下の高温高真空下で固相重合し、固有粘度0.65、Col-b=0.8のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーを得た。

【0044】上記ポリマーとマスターバッチ(①)を各々160℃で5時間乾燥した後、重量比で30:1の割合でドライブレンドし、名機製作所製射出成形機100DMを用いて305℃で成形して55gのプリフォームを得た。このプリフォームをブロー延伸し、内容積1.5リットル胴部肉厚300μの中空容器とした。

【0045】プリフォームを解砕後、170℃で1時間結晶化処理した時のCol-b値は-7であり、プリフォームの固有粘度は0.56であった。また中空容器のヘーズは1.2であった。

【0046】[実施例2] ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートとポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチのブレンド比率を表1記載の通り変更すること以外は実施例1と同様にしてプリフォーム及び中空容器を得た。得られた成形体の品質は表1のとおりであった。

【0047】[比較例1] 三酸化アンチモンを重縮合触媒として用いて常法に従ってエステル交換反応、重縮合反応、固相重合を行い製造し、固有粘度0.65、Col-b=0.8のポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーを得た。このポリマーを乾燥後射出成形、ブロー延伸を行いポリエステル中空容器を得た。得られたポリエステル中空容器のヘーズは1.1、プリフォームの固有粘度は0.57、Col-b値は3であった。

【0048】[実施例3~5] 使用するポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ及びブレンド比率を表1記載の通りとしてポリエステル中空容器を得た。得られた成形体の品質は表1の通りであった。

【0049】[比較例2] 色相向上のため酢酸コバルト四水塩を酸成分に対して35mmo1%重縮合段階で入れること以外は比較例1と同様にして、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマーを得た。得られたポリマーを中空容器に成形した時の品質は表1記載の通りであった。

【0050】[比較例3~6] 各種条件を表1記載の通りとしてポリエステル中空容器を得た。得られた成形体の品質は表1に示す通りであった。

【0051】

【表1】

	マスターバッチ	ブレンド比 MB/PEN	PEN			プリフォーム		成形ボトル ヘーズ
			IV	触媒 (): mmol%	整色剤 (): mmol%	IV	Col-b	
実施例1	マスターバッチ (①)	1/30	0.65	Sb (10)	—	0.56	-7	1.2
実施例2	"	1/50	"	"	—	0.55	-3	1.1
実施例3	マスターバッチ (②)	1/15	0.64	Ge (35)	—	0.57	-14	2.3
実施例4	"	1/20	"	Sb (10)	—	0.57	-12	1.9
実施例5	マスターバッチ (③)	1/10	0.65	Sb (20)	—	0.57	-9	1.2
比較例1	—	—	0.65	Sb (10)	—	0.57	3	1.1
比較例2	—	—	0.65	"	Co (35)	0.57	-4	3.5
比較例3	—	—	0.65	Sb (10)	Co (10)	0.56	-1	1.2
比較例4	—	—	0.66	Sb (20)	Co (10)	0.56	-1	1.5
比較例5	—	—	0.65	Sb (30)	Co (20)	0.57	-2	4.1
比較例6	—	—	0.65	Ge (35)	Co (5)	0.57	5	2.8

MB : ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートマスターバッチ

PEN : ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートポリマー

【0052】

【発明の効果】 本発明のポリエチレンナフタレンジカル

ボキシレート中空容器は色相、透明性に優れ、商品価値の高いボトル製品となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

FI

// B 6 5 D 1/09

C 0 8 G 63/189

C 0 8 G 63/189

B 6 5 D 1/00

A

B 2 9 K 67:00